

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/17694 A2**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B05D 5/08 (74) Anwalt: PIETRUK, Claus, Peter; Im Speitel 102, 76229 Karlsruhe (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/02989
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
1. September 2000 (01.09.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
199 41 753.9 2. September 1999 (02.09.1999) DE  
199 45 513.9 23. September 1999 (23.09.1999) DE  
199 46 280.1 27. September 1999 (27.09.1999) DE  
100 18 223.2 12. April 2000 (12.04.2000) DE
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): NANO GATE GMBH [DE/DE]; Gewerbepark, Eschberger Weg 18, 66121 Saarbrücken (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): NASS, Rüdiger [DE/DE]; Weiherstrasse 7, 66292 Riegelsberg (DE). JONSCHKER, Gerhard [DE/DE]; Grünewaldstrasse 12, 66583 Spiesen-Eversberg (DE). BENTHIEN, Thomas [DE/DE]; Keltenweg 21, 66125 Saarbrücken (DE).
- Veröffentlicht:  
— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

WO 01/17694 A2

(54) Title: ALUMINUM COATING

(54) Bezeichnung: ALUMINIUMBESCHICHTUNG

(57) Abstract: The invention relates to the production of a coating, especially on aluminum. According to the invention, a coating is applied on the aluminum, said coating is heat-treated and said coating is further treated. The inventive method results in improved surface properties.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung einer Beschichtung insbesondere auf Aluminium. Es wird vorgeschlagen, eine Schicht auf dieses aufzubringen, die Schicht wärmezubehandeln und anschliessend die Schicht weiterzubehandeln. Das Verfahren führt zu verbesserten Oberflächeneigenschaften.

Titel: Aluminiumbeschichtung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Oberbegriffe der unabhängigen Ansprüche. Damit befaßt sich die vorliegende Erfindung mit der Beschichtung von Oberflächen.

10

Es ist bekannt, daß Oberflächen hydrophob und/oder oleophob beschichtet werden können. Dabei ist bereits vorgeschlagen worden, eine Fluorbeschichtung aus perfluorierten Verbindungen auf die Oberfläche eines Gegenstandes aufzutragen. Weiter  
15 ist vorgeschlagen worden, die Oberfläche mit feinen regelmäßigen Mikrostrukturen zu versehen, auf welche wiederum eine hydrophobe und/oder oleophobe Beschichtung aufgebracht wird, insbesondere auf die Spitzen der Mikrostruktur. Ein derartiges Verfahren wird insbesondere beschrieben in der  
20 WO 96/04123.

Ein erster Nachteil des daraus bekannten Verfahrens besteht darin, daß die dort vorgesehene regelmäßige Strukturierung der Oberfläche kompliziert ist. Ein weiterer Nachteil besteht  
25 darin, daß die bekannten selbstreinigenden Oberflächen typisch matt sind und es insbesondere nicht möglich ist, eine Transparenz im erwünschten Maß zu erzielen. Insbesondere ist es am Anmeldezeitpunkt der vorliegenden Erfindung nicht möglich gewesen, Fensterscheiben selbstreinigend transparent  
30 auszustatten.

Es ist angenommen worden, daß eine transparente, glänzende und/oder farbneutrale Beschichtung nach Art der WO 96/04123

nicht herstellbar sei, da die für die Selbstreinigung erforderlichen Mikrostrukturen nach gängiger Meinung Licht streuen und/oder Interferenzfarben erzeugen.

- 5 Es sind Verfahren bekannt, unregelmäßige Strukturen auf einer Oberfläche zu erzeugen. Ein Beispiel ist die Reaktivgasbe-  
flammung zur Silikatschichtbildung, wie sie von der Firma Su-  
ra GmbH angeboten wird. Die Vorbereitung eines Untergrundes  
zur Verbesserung von Haftungseigenschaften ist gleichfalls  
10 bekannt. Verwiesen wird auf die Dissertation von Gerhard  
Jonschker, Uni Saarbrücken, 1998.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Neues  
für die gewerbliche Anwendung bereitzustellen.

15

Die Lösung dieser Aufgabe wird in unabhängiger Form bean-  
sprucht. Bevorzugte Ausführungsformen finden sich in den Un-  
teransprüchen.

- 20 Die Erfindung schlägt somit zunächst ein Verfahren zur Verän-  
derung der Oberflächeneigenschaft eines Gegenstandes vor, wo-  
bei dessen Oberfläche strukturiert und die strukturierte  
Oberfläche beschichtet wird, um die Oberflächeneigenschaften  
zu verändern, wobei vorgesehen ist, daß eine stochastische  
25 Oberflächenstruktur vorgesehen und eine Beschichtung aufge-  
bracht wird, die einen Kontaktwinkel von über 65° zu Wasser  
und/oder Ölen und/oder eine Oberflächenenergie kleiner als 35  
mJ/m<sup>2</sup> erzeugt. Die beschriebene Beschichtung ist hydrophob  
und/oder oleophob, wie der Kontaktwinkel, d.h. Randwinkel zu  
30 Wasser und/oder Ölen von über 65° zeigt. Die Oberflächenei-  
genschaft verändert sich dahingehend, daß ein Selbstreini-  
gungseffekt auftritt, d.h. eventuell aufgebrachter Schmutz,

soweit er noch haften kann, mit Wasser oder ähnlichem ohne mechanisches Reiben oder dergleichen entfernt wird.

Eine erste überraschende Grunderkenntnis der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, daß eine wesentliche Veränderung der Oberflächeneigenschaften, insbesondere eine Selbstreinigung, auch dann erzielt werden kann, wenn die Oberflächenstrukturen, die beschichtet werden, nicht streng periodisch und/oder innerhalb sehr eng vorgegebener Toleranzgrenzen gehalten werden, sondern daß sich positive Effekte auch mit einer stochastischen Oberflächenstruktur erzeugen lassen. Ein besonderer Vorteil ist, daß auf diese Weise eine klare, nicht matte, insbesondere transparente und/oder farblose Beschichtung erzeugt werden kann, die zugleich selbstreinigend ist.

15

Es sind verschiedene Verfahren denkbar, um die stochastische Oberflächenstruktur zu erzeugen. So kann der Gegenstand mit stochastischer Oberfläche hergestellt werden. Eine erste Variante besteht darin, eine UV-vernetzbare Substanz auf einen Gegenstand aufzubringen und eine partielle Vernetzung zu erzeugen. Danach können die nicht UV-gehärteten Bereiche weggeätzt und/oder auf andere Weise entfernt werden.

Besonders bevorzugt ist es jedoch, wenn die Oberfläche einem Materialstrom ausgesetzt wird, um die Strukturierung zu erzeugen. Der Materialstrahl kann einerseits abrasiv strukturierend wirken, beispielsweise wie ein Sandstrahl oder ein Kugelstrahl. Alternativ kann der Materialstrahl strukturierendes Material in stochastischer Weise auftragen. Es ist möglich und für bestimmte Anwendungen bevorzugt, die Oberfläche bei beziehungsweise vor dem stochastischen Auftragen von Material haftverbessernd zu behandeln. Weiter kann es bevor-

zugt sein, Material stochastisch auf einen zumindest oberflächlich vorgewärmten Gegenstand aufzutragen.

5 Dabei ist es auch möglich, den Gegenstand als Ganzes vorzuwärmen. So kann beispielsweise Glas während des Herstellungsverfahrens im noch warmen Zustand behandelt werden. Die stochastische Deposition kann einerseits durch Dunstdeposition, CVD, PECVD und andere Dunstdepositionsverfahren erfolgen und/oder durch Sputtern.

10

Alternativ ist es möglich, die Oberfläche einem reaktiven Fluidstrom auszusetzen, insbesondere durch Beflammen mit einer Reaktivgasflamme. Als Flammgas wird in bevorzugten Verfahren Propan, Butan oder Erdgas verwendet. Diesem Flammgas  
15 können Bildner von organischen Strukturen zugesetzt werden. Um auch anorganische Strukturbildner mit sehr hohem Schmelzpunkt und/oder Erweichungspunkt beziehungsweise niedrigem Dampfdruck verwenden zu können, kann auch Wasserstoff als Flammgas verwendet werden. Dies erlaubt Flammentemperaturen  
20 um 2.000°C. Die Verwendung anderer brennbarer Gase wie Acetylen usw. ist gleichfalls denkbar.

Es ist bevorzugt, den anorganischen Strukturbildner vor der Verbrennung zuzumischen. Dies kann etwa durch Durchperlen des  
25 Flammgases durch eine entsprechende Lösung geschehen oder durch Verwendung eines gasförmigen beziehungsweise niedrig siedenden anorganischen Strukturbildners, der mit dem gegebenenfalls flüssigen oder verflüssigten Flammgas vermischt wird. In alternativer Weise kann der anorganische Struktur-  
30 bildner in die Flamme eingemischt werden, insbesondere eingedüst werden. Dazu kann der anorganische Strukturbildner als sehr dünnes Pulver, insbesondere Nanopulver aufbereitet werden. Ein bevorzugtes Material für die anorganischen Struktur-

bildner stellen Siliziumverbindungen dar, insbesondere Silane, insbesondere Alkoxisilane, Siloxane. Es ist möglich, derartigen Strukturbildnern wiederum Zusätze beizufügen, die eine Erweichung oder ein Schmelzen des anorganischen Strukturbildners bei niedrigeren Temperaturen bewirken und/oder die Eigenschaften der Oberflächenstruktur verändern, beispielsweise die Härte und/oder Abriebsfestigkeit erhöhen.

Als Zusatzsubstanzen zu den anorganischen Strukturbildnern kommen insbesondere borhaltige, titanhaltige, alkalihaltige und/oder zirkonhaltige Substanzen in Frage, insbesondere Borethoxid und/oder in Form von Alkoxiden.

Es ist besonders bevorzugt, wenn das stochastisch strukturiert aufgetragene, im besonders bevorzugten Verfahren aufgetragene Material nach seiner Auftragung verdichtet, beziehungsweise bei erwärmtem Gegenstand, während seiner Auftragung und bis zur Abkühlung verdichtet wird, was insbesondere thermisch durch Erwärmung auf eine Temperatur insbesondere unterhalb des Schmelz- beziehungsweise Erweichungspunktes erfolgen kann. Die Verdichtung beziehungsweise thermische Nachbehandlung des strukturierenden Materials führt insbesondere zu einer Erhöhung der Abriebsfestigkeit. Dies wird noch nicht vollständig verstanden; es wird aber angenommen, daß die thermische Nachbehandlung zu einer Abrundung der Strukturspitzen führt. Dafür spricht, daß sich besonders gute Nachbehandlungsergebnisse durch Nachbeflammen mit einer Flamme erreichen lassen, der kein oder allenfalls wenig anorganischer Strukturbildner zugemischt wird. Die Materialerwärmung kann in einem Ofen, aber auch durch Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung, insbesondere mittels Infrarot- und/oder UV-Licht beziehungsweise, vorzugsweise gepulsten Lasern erfolgen.

Allerdings ist es nicht zwingend erforderlich, einen reaktiven Fluidstrom mit Strukturbildner zu verwenden. Es ist vielmehr wichtig, daß sich eine hinreichende Porosität ergibt  
5 oder vorhanden ist, was etwa durch Abflammen thermisch zersetzbarer Substanzen in und/oder an der Oberfläche des zu beschichtenden Körpers erreicht werden kann. Alternativ kann auf andere Weise eine hinreichende Porosität vorgesehen werden, etwa bei Keramikkörpern durch Aufbringen einer vorgebrannten, gemahlenen Keramikmasse auf einen noch ungebrannten  
10 Grünkörper. Auch können bei der Herstellung etwa von Keramikkörpern ausbrennbare Substanzen wie Holzmehl eingearbeitet werden, wobei das ausbrennende Material die Poren zurückläßt. Weitere geeignete poröse Materialien sind unter anderem Aero-  
15 gele.

In alternativer Weise kann zur Verdichtung das Material mit dem Gegenstand, auf welchem es aufgebracht ist, gemeinsam in weiteren Gegenstandsherstellungsschritten erwärmt werden. Es  
20 ist demnach insbesondere nicht notwendig, die Strukturierung am fertig hergestellten Gegenstand vorzunehmen. Ein besonderes relevantes Beispiel für die Strukturierung eines noch nicht vollständig fertig gestelltes Gegenstandes ist etwa die Herstellung von Flachglas, insbesondere von vorgespanntem Sicherheitsglas. Hier ist es möglich, im Produktionsprozess der  
25 Glasscheiben eine Beflammung mit strukturbildnerhaltigem Reaktivgas vorzunehmen und dabei die Wärme des nicht abgekühlten Glases zu nutzen, um zu verbesserten strukturierten Flächen zu gelangen.

30

Es ist möglich, eine Verdichtung des strukturierenden Materials in härtungs- und/oder haftungsfördernder Atmosphäre vorzunehmen. Dazu kann insbesondere eine ammoniak-, borsäure-,

fluorwasserstoff- und/oder natriumhaltige Atmosphäre verwendet werden.

Die Strukturen werden typisch in stochastischen Mustern über  
5 die Oberfläche des Gegenstandes verteilt gebildet, und auch  
ihre Höhe wird stochastisch variieren. Es ist jedoch möglich,  
vergleichsweise geringe Höhen zu verwenden, was die notwendigen  
Beflammungszeiten verringert. Gefunden wurde allerdings,  
daß bei Verwendung kommerzieller Beflammungsgeräte wie den  
10 Handbeflammungsgeräten die dort angegebenen Beflammungsdauern  
zu eher unbefriedigenden Ergebnissen führen. Ein gutes Ergebnis  
hinsichtlich der Beflammungsdauern läßt sich mit Beflammungsdauern  
erzielen, die etwa 2 bis 4 mal über denen liegen, die vom  
Handbeflammungsgerätehersteller angegeben werden. Die  
15 vom Handbeflammungsgerätehersteller SurA GmbH angegebenen  
Schichtdaten, wonach die Schichtdicke nach dem dort empfohlenen  
Verfahren ca. 0,15 µm betragen soll, lassen vermuten, daß  
vorliegend Schichtdicken mit typischen Maxima von 0,3 -  
0,6 µm entstehen. Diese sind demnach bevorzugt.

20

Mit dem Verfahren sind Gegenstände aller Art und aller Materialien  
beschichtbar. Insbesondere können Kunststoffe, Metalle,  
insbesondere Aluminium, Stahl und Buntmetalle, Keramiken  
und/oder keramische Oberflächen, Ton und/oder glasierter Ton,  
25 insbesondere Ziegel und/oder Metalloxide, insbesondere Siliziumoxid  
auf Halbleitern, insbesondere Photovoltaikelemente beschichtet  
werden, genauso wie Glas, insbesondere Flachglas.

Die Beschichtung wird bevorzugt aus fluorhaltigem, insbesondere  
30 perfluoriertem Material gewählt werden. Dies kann durch  
Eintauchen in eine Lösung oder Aufsprühen einer Lösung aufgebracht  
werden. Die Lösung wird dabei typisch sehr hoch verdünnt gewählt,  
um die stochastische Mikrostrukturierung der



Oberfläche nicht einzunivellieren, sondern auch nach der Beschichtung noch das Vorhandensein einer stochastischen Oberflächenrauigkeit zu gewährleisten.

- 5 In einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel wird ein Beschichtungsmaterial gewählt, das bei erhöhter Temperatur einen meßbaren Dampfdruck besitzt und dieses durch Aussetzen der mikrostrukturierten Oberfläche an Dampf oder Dunst aufgebracht.

10

- Die beschichtende Substanz kann insbesondere aus einem erwärmten Vorrat und/oder einer erwärmten Düse tretend aufgedampft werden. Die Verwendung einer insbesondere fluorierten Substanz mit meßbarem Dampfdruck zum Aufbau der Beschichtung  
15 ist dabei prinzipiell, unabhängig von der Art ihrer Auftragung, vorteilhaft, denn der meßbare Dampfdruck führt während der im erwärmten Zustand stattfindenden Vernetzung zu einer Vergleichmäßigung der sich bildenden Schicht; dies scheint zu vermeiden, daß durch Autophobieffekte eine lückenhafte  
20 und/oder löchrige Beschichtung entsteht.

- Bevorzugt ist es, wenn die Substanz lösungsmittelfrei bei einer erhöhten Temperatur zwischen 200°C und 300°C aufgetragen wird. Die Verwendung einer erhöhten Temperatur zwischen 250°C  
25 und 300°C ist besonders vorteilhaft. Viele fluorierte und/oder perfluorierte Substanzen, die bevorzugt zur Beschichtungsherstellung verwendet werden können, beginnen zwar, sich bei 260°C bis 270°C sehr langsam und daher allenfalls schleichend zu zersetzen, aber eine merkliche Substanz-  
30 zersetzung, die die Meßbarkeit eines Dampfdruckes zunichte macht, findet bei typischen Vertretern in den genannten Substanzengruppe erst ab etwa 320°C bis 330°C statt.

Es versteht sich, daß das Aufdampfen beziehungsweise Aufdunsten es ermöglicht, auch kompliziert geformte Bauteile zu beschichten, bei denen ein Tauchen bewirken würde, daß größere Mengen an Flüssigkeit in Rinnen und dergleichen verbleiben.

- 5 Wenn sowohl die stochastische Strukturierung mittels Beflammung erfolgt, als auch das Aufbringen des Beschichtungsmaterials durch Aufdampfen beziehungsweise -dunsten oder Bedüsen, kann ein besonders einfach zu realisierender Prozess durchgeführt werden.

10

Es ist möglich und bevorzugt, die Temperatur der Beschichtungssubstanz höher zu wählen als jene des Gegenstandes. Das hat den Vorteil, daß sich die Substanz am kälteren Gegenstand kondensiert beziehungsweise ablagert und so den Schichtaufbau bewirkt. Bevorzugt ist, wenn zwar die Temperatur der Substanz  
15 höher ist jene des Gegenstandes, aber die Temperatur des Gegenstandes noch so hoch ist, daß die Substanz auf dem Gegenstand noch ohne weiteres vernetzt.

- 20 Bevorzugt werden als Substanzen Fluor- Silizium-Verbindungen, insbesondere aber auch Perfluoralkylsilane gewählt. Es sind Monomere genauso wie Dimere oder andere Oligomere verwendbar. Perfluoralkylsilane im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind insbesondere Silane mit einer mehrfach, jedoch nicht zwingend  
25 vollständig fluorierten Gruppe, die über einen typisch zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen langen Spacer vom Si-Atom beabstandet sind. Hin- gewiesen wird auf die Verbindungen nach EP 0 587 667 (WO 92/21729). Es können für die Substanz oligomere Kondensate von Perfluoralkylsilan-Monomeren verwendet werden, die  
30 insbesondere soweit oligomerisiert sind, daß ein noch meßbarer Dampfdruck vorhanden ist. Die Oligomerisierung ist vorteilhaft, weil sich diese Oligomer-Substanzen besser handhaben lassen als Monomere und trotzdem noch einen meßbaren

Dampfdruck aufweisen, sich also weder durch zu hohe Temperaturen zersetzen, noch, bei niedrigeren Temperaturen, vernetzen. Bevorzugt wird der Oligomerisierungsgrad so gewählt, daß zwischen 3 und 25, bevorzugt zwischen 15 und 20 Monomere oligomerisiert werden. Diese können noch gut vernetzen. Alternativ und/oder neben den oligomeren Kondensaten können auch reaktive Monomere verwendet werden. Diese können ihre Reaktivität insbesondere aufgrund des Vorhandenseins reaktiver OH-Gruppen besitzen. Die Vernetzung auf den stochastischen Strukturen führt, insbesondere sofern diese abgerundet sind, zu einer beständigen Beschichtung.

Es ist auch möglich, die stochastische Mikrostrukturierung durch Einbringen von Partikeln zu bewirken, deren Teilchengröße die mittlere Schichtdicke übersteigt.

Wenn Beschichtungsmaterial in einem Lösungsmittel gelöst aufgebracht werden soll, kann es bevorzugt sein, als Lösungsmittel Hydrofluoräther zu verwenden. Es sei erwähnt, daß bei Fertigung der Gegenstände aus Glas, wo die Klarheit und/oder die Transparenz und/oder der Glanz der Beschichtung besonders vorteilhaft ist, auch in begrenztem Umfange andere Reflektionseigenschaften auftreten. Dies führt bei Wärmekollektoren sowie bei Photovoltaikzellen nicht nur aufgrund der hohen Sauberkeit zu Vorteilen, sondern verbessert auch den Wirkungsgrad der Einrichtung per se. Behandelbar sind auch beispielsweise Kunststoffklebefolien, wie sie etwa für Verkehrsschilder verwendet werden, die trotz negativer Einflüsse sauber bleiben sollen und auch trotz Beschichtungen gut und farbgetreu erkennbar sein sollen.

Die Erfindung wird im folgenden nur beispielsweise anhand verschiedener Ausführungsbeispiele beschrieben.

Beispiel 1:

In eine Propan/Butan-Gaskartusche (190 g Gas) werden 15 g Trimethylethoxysilan gegeben und in einen Hand-Lötbrenner eingesetzt. Eine DIN A4-große Glasplatte aus flachem Fenster-  
5 glas wird durch Befächeln mit der Brennerflamme ca. 20 Sekunden gleichmäßig mit einer nicht sichtbaren  $\text{SiO}_2$ -Struktur beschichtet. Diese Beschichtungszeit ist ausreichend, um die für einen Selbstreinigungseffekt erforderlichen stochastischen Strukturen aufzubringen.

10

Die so behandelte Glasplatte wird bei  $500^\circ\text{C}$  8 h nachgetempert. Bei dieser Nachtemperung findet vermutlich eine Verdichtung des stochastisch durch Reaktivgasbeflammung aufgetragenen Materials statt, was im späteren die Abriebsfestig-  
15 keit erhöht.

Anschließend wird die Glasplatte in einem Umluftofen bei  $260^\circ\text{C}$  zusammen mit einem in einer offenen Schale befindlichen Oligomer aus Fluoralkyltriethoxysilan und Dimethyldiethoxysilan 2 h lang getempert. Dabei verdampft Oligomer und schlägt  
20 sich u.a. auch auf der strukturierten Oberfläche nieder. Die Dampfdrücke und Bedunstungszeiten sind so gewählt, daß die zuvor gewählte Mikrostruktur nicht vollständig einnivelliert wird.

25

Nach dem Abkühlen ist eine visuell nicht wahrnehmbare Oberflächenbeschichtung entstanden, die gegen Wasser Kontaktwinkel bis zu  $165^\circ$  ausbildet. Die so beschichtete Glasplatte wird als Abdeckplatte eines Solarmoduls eingesetzt und ver-  
30 ringert signifikant die Verschmutzung durch den selbstreinigenden Effekt bei Regen.

## Beispiel 2:

Eine Glasscheibe aus herkömmlichem Fensterglas wird wie im vorbeschriebenen Beispiel beflammt und dann in einem industriellen Vorspannofen einem ESG-Prozeß (Einscheiben-Sicherheitsglas) unterworfen. Nach dem Abkühlen wird sie wie zuvor beschrieben in der Weise mit einem Oligomer aus Fluoralkyltriethoxysilan und Dimethyldiethoxysilan bedampft beziehungsweise bedunstet.

- 10 Die Glasscheibe ist visuell nicht von einer unbehandelten Glasscheibe zu unterscheiden. Sie zeigt ausgeprägt hydrophobes Verhalten und ist, was die mechanischen Eigenschaften der Scheibe und der Struktur betrifft, deutlich widerstandsfähiger als die unter Beispiel 1 hergestellte Glasscheibe.

15

## Beispiel 3:

Eine Polycarbonat-Scheibe wird mit der Brennerflamme, wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, so beflammt, daß die Oberfläche nicht visuell sichtbar degradiert und mit einer nicht sichtbaren  $\text{SiO}_2$ -Schicht versehen ist.

Anschließend wird die beflamte Polycarbonat-Scheibe für 5 Sekunden in ein Tauchbecken eingetaucht, welches eine 1 %ige Lösung von 1H,1H,2H,2H-Tridecafluorooctyltrichlorsilan in Benzin enthält. Dies ist eine perfluorierte Verbindung, bei welcher zwischen der perfluorierten Gruppe und dem Si-Atom ein nichtfluorierter Spacer vorhanden ist. Eine solche Molekülstruktur ist für Zwecke der Erfindung besonders bevorzugt. Nach dem Herausziehen der Scheibe wird der Überschuß an Benzin mit Wasser abgespült. Man erhält eine extrem wasserabweisende Beschichtung.

30

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Veränderung der Oberflächeneigenschaften  
5 eines Gegenstand, wobei dessen Oberfläche strukturiert  
und die strukturierte Oberfläche beschichtet wird, um  
die Oberflächeneigenschaften zu verändern, dadurch gekennzeichnet, daß  
eine stochastische Oberflächenstruktur erzeugt wird und  
10 auf die stochastische Oberflächenstruktur eine Beschichtung  
aufgebracht wird, die einen Kontaktwinkel von über  
65° zu Wasser und/oder Ölen und/oder eine Oberflächenenergie kleiner als 35 mJ/m<sup>2</sup> erzeugt.
- 15 2. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine UV-vernetzbare Substanz auf die  
noch nicht stochastisch strukturierte Oberfläche aufgebracht wird, stochastisch eine partielle Vernetzung erzeugt und die nicht gehärteten Bereiche weggeätzt  
20 und/oder auf andere Weise entfernt werden.
3. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche einem Materialstrom  
ausgesetzt wird, um die stochastische Strukturierung zu  
25 erzeugen.
4. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche materialgestrahlt, insbesondere sandgestrahlt wird, um durch Materialabtrag  
30 und/oder -aufprall die stochastische Strukturierung zu erzeugen.

5. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche vor ihrer stochastischen Strukturierung haftverbessernd behandelt wird, insbesondere mit einem Primer, der einen Bildner anorganischer Strukturen enthält, insbesondere Kiesel­sol, Wasserglas und/oder Alkalien.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß strukturierendes Material stochastisch aufgetragen wird.
7. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Materialauftrag auf zumindest oberflächlich erwärmtem Gegenstand erfolgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die stochastische Oberfläche durch chemische Dunstdeposition (CVD) erzeugt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche einem Reaktivfluidstrom ausgesetzt werden, um die stochastische Strukturierung zu erzeugen.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktivfluidstrom eine Flamme verwendet wird, und die Oberfläche damit beflammt wird.

11. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß als Flammgas Propan, Butan, Erdgas und/oder Wasserstoff verwendet wird.
- 5
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Flammgas zumindest ein Bildner einer anorganischen Struktur zugesetzt wird.
- 10 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Bildner einer anorganischen Struktur dem Gas vor der Verbrennung zugemischt wird.
- 15 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Bildner einer anorganischen Struktur in die Flamme eingemischt wird, insbesondere eingedüst wird.
- 20 15. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß als Bildner einer anorganischen Struktur eine Verbindung aus Silizium, insbesondere ein Silan, insbesondere ein Alkoxisilan verwendet wird.
- 25 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Bildner einer anorganischen Struktur eine Substanz zugesetzt wird, um eine Erweichung und/oder ein Schmelzen bei verringerter Temperatur zu erzielen.



17. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zusatzsubstanz verwendet wird, die Bor, insbesondere Bortriethoxid, Titan, Alkali, und/oder Zirkon enthält, jeweils insbesondere in Form von Alkoxiden.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß stochastisch strukturiert aufgetragenes Material nach der Auftragung verdichtet wird.
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das stochastisch strukturiert aufgetragene Material nach der Auftragung thermisch nachbehandelt, insbesondere verdichtet wird.
20. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Nachbehandlung bei einer Temperatur unter dem Schmelz- bzw. Erweichungspunkt des aufgetragenen Material vorgenommen wird.
21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmung des Materials zur thermischen Nachbehandlung in einem Ofen, durch Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung, insbesondere IR- und/oder UV-Licht und/oder Lasern erfolgt.
22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmung des Materials

während einer bei der Gegenstandsherstellung für andere Zwecke erforderlichen Erwärmung erfolgt.

23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, da-  
5 durch gekennzeichnet, daß eine die thermische Nachbe-  
handlung und/oder eine Verdichtung und/oder Härtung des  
stochastisch strukturiert aufgetragenen Materials in  
härtungs- und/oder haftungsfördernder Atmosphäre er-  
folgt.
- 10
24. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß eine ammoniak-, borsäure-, HF-,  
und/oder Na-haltige Atmosphäre gewählt wird.
- 15
25. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, da-  
durch gekennzeichnet, daß bei der stochastischen Struk-  
turierung Erhebungen erzeugt werden, die im wesentlichen  
nur bis zu eine Höhe von nicht mehr als 700 nm, bevor-  
zugt nicht mehr als 600 nm über der GegenstandsOberflä-  
20 che beziehungsweise der mittleren Höhe aufragen.
26. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, da-  
durch gekennzeichnet, daß die stochastische Strukturie-  
rung allgemein abgeflacht wird, insbesondere durch ther-  
25 mische Behandlung, insbesondere durch Beflammung.
27. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, da-  
durch gekennzeichnet, daß der Gegenstand hergestellt  
wird und/oder vor der Behandlung eine Oberfläche auf-  
weist aus Kunststoff, insbesondere PMMA und/oder Poly-  
30

- 5 karbonat, Metall, insbesondere Aluminium und/oder Stahl,  
Keramik, insbesondere emailliertem Stahl, Ton und/oder  
glasiertem Ton und/oder Metalloxid, insbesondere auf  
Halbleitern, insbesondere Photovoltaikelementen, aufge-  
brachten Oxidschichten, und oder aus Glas, insbesondere  
vorgespanntem oder vorzuspannendem Glas.
- 10 28. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, da-  
durch gekennzeichnet, daß die Beschichtung aus fluorhal-  
tigem Material gewählt wird.
- 15 29. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, da-  
durch gekennzeichnet, daß die Beschichtungssubstanz  
durch Eintauchen in eine oder Aufsprühen einer Lösung  
aufgetragen wird.
- 20 30. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, da-  
durch gekennzeichnet, daß eine Beschichtungssubstanz ge-  
wählt wird, die bei erhöhter Temperatur einen meßbaren  
Dampfdruck besitzt.
- 25 31. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz bei  
einer erhöhten Temperatur zwischen 200 ° C und 300 ° C  
aufgetragen wird.
- 30 32. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz bei  
einer erhöhten Temperatur zwischen 250 ° C und 300 ° C  
aufgetragen wird.

33. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
die Substanz aufgedampft beziehungsweise aufgedunstet  
5 wird.
34. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
die Substanz aus einem erwärmten Vorrat und/oder einer  
10 erwärmten Düse tretend aufgedampft beziehungsweise auf-  
gedunstet wird.
35. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
15 die Temperatur der Substanz höher als jene des Gegen-  
standes gewählt wird.
36. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, daß zur Beschichtung  
20 eine Substanz gewählt wird, die neben Fluor auch Silizi-  
um enthält.
37. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, daß eine Beschich-  
25 tungssubstanz verwendet wird, die aus einem oder mehre-  
ren Fluorsilan(en) und/oder Perfluoralkylsilan(en) ge-  
wählt ist

38. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungssubstanz hergestellt wird, indem ein Monomer oligomerisiert wird.

5

39. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß der Oligomerisierungsgrad so gewählt wird, daß zwischen 3 und 25, bevorzugt zwischen 15 und 20 Monomere oligomerisiert werden.

10

40. Verfahren zur Herstellung eines selbstreinigenden, insbesondere transparenten und/oder farblosen und/oder klaren Glases, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas zur Erzeugung einer stochastischen Oberflächenstruktur mit einem Reaktivgas beflammt wird, welchem zumindest ein Bildner einer anorganischen Struktur dem Gas vor der Verbrennung zugemischt wird, die erzeugte stochastische Oberflächenstruktur gegebenenfalls verdichtet wird und die erzeugte stochastische Oberflächenstruktur mit einer hydrophoben und/oder oleophoben Beschichtung versehen wird.

15

20

41. Gegenstand mit einer zumindest im wesentlichen selbstreinigend strukturierten Beschichtung auf einer Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung nicht-periodisch strukturiert sowie farblos und/oder glänzend und/oder transparent und/oder klar ist.

25

42. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Oberfläche Partikel aufgebracht werden, insbesondere bei der Beschichtung, deren Teilchengröße die mittlere Schichtdicke übersteigt.
- 5
43. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße der in der Beschichtung eingeschlossenen Partikel die mittlere Schichtdicke um wenigstens den Faktor 2, bevorzugt den Faktor 5 übersteigt.
- 10
44. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße der in der Beschichtung eingeschlossenen Partikel die mittlere Schichtdicke um nicht mehr als den Faktor 20, bevorzugt nicht mehr als den Faktor 10 übersteigt.
- 15
45. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf eine stochastisch strukturierte Gegenstandsfläche aufgetragen ist.
- 20
46. Gegenstand nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die stochastisch strukturierte Gegenstandsfläche gesandstrahlt ist.
- 25
47. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenbeschichtung

zumindest eines aus der Gruppe Nanomere, Ormocere, fluorierte oder teilfluorierte Polymere umfaßt.